

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ С 20-30 МОЛ. % Ba_2InMO_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$)

Матвеев Е.С., Алябышева И.В., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Материалы, использующиеся для мембран твёрдооксидных топливных элементов, должны обладать определёнными функциональными свойствами, такими как высокая электрическая проводимость, химическая устойчивость и т. д. Одним из способов улучшения транспортных характеристик твёрдых электролитов является метод гетерогенного допирования, то есть создание на их основе композитов. В настоящей работе известный протонный и кислородно-ионный проводник $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5[\text{V}_\text{O}]_1$, относящийся к классу структурно-разупорядоченных перовскитоподобных фаз, модифицируется введением добавки сложных оксидов Ba_2InMO_6 ($\text{M}=\text{Nb}, \text{Ta}$).

Ранее проведенные исследования композитных образцов состава $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InMO}_6$, показали, что формирование особой микроструктуры обуславливает стабилизацию высокопроводящей модификации $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ со статистическим расположением вакансий кислорода, и приводит к существенному улучшению электрических свойств [1]. Оптимальными значениями электропроводности (на 2–3 порядка выше электропроводности индивидуальных фаз), характеризуются композиты с 20-30 мол. % Ba_2InMO_6 , свойства которых были изучены детально.

Приготовление композиционных составов велось методом *in situ* в интервале 800–1300 °С при одновременном твердофазном синтезе компонентов с финальной стадией обработки выше температуры эвтектики. Температуры эвтектики для систем $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InNbO}_6$ и $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{--Ba}_2\text{InTaO}_6$ составляют 1355 °С и 1397 °С, соответственно.

Термические свойства изучены методом ТГА (Pyris 1 TGA), который показал, что во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}}=2 \cdot 10^{-2}$ атм) композиционные образцы обратимо изменяют свою массу в интервале температур 300-500 °С, что свидетельствует о процессе взаимодействии с парами воды. При стадийном изменении парциального давления паров воды ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-3}\text{--}0.1$ атм) определены концентрации протонных дефектов. Максимальная степень гидратации пропорциональна содержанию некомплектной по кислороду фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

Электрические свойства композитов были исследованы методом импедансной спектроскопии (Elins Z=200, $f=1\text{--}10^6$ Гц) при варьировании параметров: $T=200\text{--}1000^\circ\text{C}$, $p_{\text{H}_2\text{O}}=10^{-3}\text{--}0.1$ атм, $p_{\text{O}_2}=10^{-15}\text{--}0.21$ атм. Расчёт

парциальных проводимостей показал, что в сухой атмосфере во всей исследуемой области температур образцы являются преимущественно кислородно-ионными проводниками, во влажной атмосфере ниже 500 °С преобладает протонный перенос. Из зависимостей электропроводности от $p\text{H}_2\text{O}$ в комбинации с ТГ-данными оценены величины подвижности протонных носителей.

Добавка Ba_2InMO_6 способствует увеличению химической устойчивости образцов во влажной CO_2 -содержащей атмосфере, по сравнению с $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, что объясняется возникновением кинетических затруднений процесса взаимодействия.

1. Алябышева И.В., Кочетова Н.А., Матвеев Е.С. и др. // Известия РАН. Сер. физическая. 2017. Т. 81, № 3. С. 414–416.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00285 мол_а.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$

Николаева М.М., Козлюк А.О., Корона Д.В., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Семейство соединений LaMOX вызывает интерес исследователей как перспективный класс кислородно-ионных проводников для применения в качестве твердых электролитов в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Димолибдат лантана $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ характеризуется наличием собственных вакансий кислорода в структуре, что обеспечивает его проводящие свойства. При температуре по разным данным 540–580 °С происходит фазовый переход (из моноклинной α -фазы в кубическую β -фазу со структурой типа $\beta\text{-SnWO}_4$), сопровождающийся существенным увеличением электропроводности. Так, β -фаза $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ демонстрирует значения ионной проводимости $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ См/см при 800 °С, что сравнимо с проводимостью для допированного оксида циркония. Изо- и гетеровалентные замещения в катионных подрешетках La и/или Mo позволяют в ряде случаев решить проблему стабилизации высокопроводящей β -фазы [1].

Наличие вакансий кислорода в структуре соединений данного класса не исключает возможности их взаимодействия с парами воды с образованием протонных дефектов и формированием протонного переноса. Однако в литературе такого рода исследования отсутствуют.